

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-287028

(43)Date of publication of application : 12.12.1987

(51)Int.Cl.

C22C 14/00
C22C 1/04

(21)Application number : 61-129920

(71)Applicant : NIPPON TUNGSTEN CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1986

(72)Inventor : SAKAGUCHI SHIGEYA
YOSHINO HIROSHI
DAIHO KAZUNORI

(54) HIGH-STRENGTH TITANIUM ALLOY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-strength Ti alloy excellent in corrosion resistance, tensile strength, and wear resistance, by alloying Mo, Ta, Nb, V, etc., into Ti so as to be formed into a material of β -single phase and by subjecting the above material to workings after sintering so as to reduce porosity and form a lamellar structure.

CONSTITUTION: One or ≥ 2 kinds of β -phase forming elements among 15W40%, by weight, Mo, 10W30% Ta, 25W45% Nb, and 5W40% V are mixed with Ti. This mixture is compacted and subjected to presintering or to preliminary hot processing, and the resulting sintered compact is subjected to swaging and then to wire drawing or to rolling. In this way, high-strength titanium alloy having lamellar structure as well as a porosity of $\leq 3\%$ can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-287028

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月12日

C 22 C 14/00
1/04

Z-6411-4K
F-7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高強度チタン系合金及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-129920

⑰ 出 願 昭61(1986)6月4日

⑱ 発 明 者 坂 口 茂 也 福岡市南区清水2丁目20番31号 日本タングステン株式会社内

⑲ 発 明 者 吉 野 啓 福岡市南区清水2丁目20番31号 日本タングステン株式会社内

⑳ 発 明 者 大 穂 和 則 福岡市南区清水2丁目20番31号 日本タングステン株式会社内

㉑ 出 願 人 日本タングステン株式会社 福岡市南区清水2丁目20番31号

㉒ 代 理 人 弁理士 大塚 文昭

明 細 書

1. 発明の名称 高強度チタン系合金及び
その製造方法

2. 特許請求の範囲

1. チタンと、該チタンに対して固溶体を形成するモリブデン15～40重量％、タンタル10～30重量％、ニオブ25～45重量％、バナジウム5～40重量％から選ばれた一種又は2種以上のβ相形成元素からなり、且つ空隙率が3％以下であり、層状組織を有することを特徴とする高強度チタン系合金。

2. チタンに対し、モリブデン15～40重量％、タンタル10～30重量％、ニオブ25～45重量％、バナジウム5～40重量％から選ばれた一種又は2種以上のβ相形成元素を混合し、この混合物を成形した後予備焼結するか或いは予備ホットプレスし、得られた焼結体にスウェーjingg次いで引張り加工を施す或いは圧延することによって得られる高強度チタン系合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐食性、引張り強さ、耐摩耗性、韧性、加工性等の諸性質に優れたチタン系合金及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

チタン-モリブデン系の合金は、耐食性、耐摩耗性に優れた材料として使用されている。しかしこの合金系を溶解法で製造しようとする、と、偏析が生じ易く、また機械加工性に劣る材料となる。この点から、チタン-モリブデン系合金は、粉末冶金により製造されていた。

この粉末冶金によるチタン-モリブデン系合金の製造方法は、特公昭51-19403号公報、特公昭55-19362号公報等で紹介されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、従来の粉末冶金により得られたチタン-モリブデン系合金は、その製造方法に起因して多数の空隙がある組織となっていた。このため、該合金が本来備えている優れた性質を充分に発揮

することができなかった。たとえば、その組織のために強度、靱性が劣り、複雑形状や薄肉の部品に成形することが困難であった。また、空隙を起点とした応力集中が起こり、信頼性に優れたものとして使用することができなかった。

そこで、本発明は、このような従来のチタン-モリブデン系合金がもつ欠点を解消すべく、組織の改善を図ることにより、耐食性、引張り強さ、耐摩耗性、靱性、加工性等の諸性質に優れたチタン系合金を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のチタン系合金は、その目的を達成するため、チタンと、該チタンに対して固溶体を形成するモリブデン15～40重量％、タンタル10～30重量％、ニオブ25～45重量％、バナジウム5～40重量％から選ばれた一種又は2種以上の β 相形成元素からなり、且つ空隙率が3％以下であり、層状組織を有することを特徴とする。

なお、このチタン系合金は、その合金に本質的な影響を与えない程度の量、具体的には5重量％

3

局部腐食等の欠陥の発生が抑制される。そして、この β 単相の合金は、 α 型のチタン合金に比較して強度及び加工性に優れている。

また、モリブデン添加により、機械的強度、耐食性等が向上する。特に、希塩酸、希硫酸等に対する耐食性は、モリブデン添加により大幅に向上する。このような性質の改善は、第4図に示すように、Mo15重量％以上の範囲で顕著である。これは、合金表面に生成している酸化被膜が、モリブデンの添加により緻密で強固なものとなり、容易には溶出しなくなること起因するものと推察される。

しかし、Mo含有量があまり多くなりすぎると、チタンに対するモリブデンを合金化することが困難になる。この点から、Mo含有量の上限を40重量％とした。

また、このチタン-モリブデン二元合金に対して、6重量％以下でパラジウム、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル等の元素を合金改善成分として添加するとき、合金の

以下でパラジウム、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル等の元素を合金改善成分として又は微量の不純物元素を含んでいても良い。

また、このチタン系合金の製造方法は、チタンに対し、モリブデン15～40重量％、タンタル10～30重量％、ニオブ25～45重量％、バナジウム5～40重量％から選ばれた一種又は2種以上の β 相形成元素を混合し、この混合物を成形した後予備焼結するか或いは予備ホットプレスし、得られた焼結体にスウェーjingg次いで線引き加工を施す或いは圧延することとを特徴とする。

〔作用〕

チタン-モリブデン合金は、その状態図を第3図に示すように、モリブデン12重量％以上の範囲で、室温で安定な β 相固溶体が生成される。すなわち、この範囲ではチタン-モリブデン二元合金が単相となり、合金内部に局部的に電位差が生じることがない。そのため、該チタン-モリブデン二元合金は、雰囲気に対して一様な性質を呈し、

4

強度、耐摩耗性、硬度等の改善が図られる。

チタンに対するモリブデン添加によるこのような効果は、タンタル、ニオブ、バナジウムによっても同様に得られる。その添加効果が顕著となる量を、それぞれの元素の添加量の下限とした。また、これら元素の添加量の上限についても、モリブデンの場合と同様に製造上の容易性を考慮して定めた。

しかし、このようなチタン系合金であっても、普通に焼結したものは空隙率が高く、前述したような性質が充分に発揮されない。

たとえば、チタン-モリブデン系合金を例にとり説明する。

通常の粉末冶金法により製造されたチタン-モリブデン系合金は、第5図に示すような組織をもち、空隙率10～15％で多数の空隙が存在したものとなっている。この空隙率のため、強度、靱性、耐食性等の性質が充分に発揮されない。

この空隙率を下げる手段としては、ホットプレス、HIP等による焼結も考えられる。しかし、

5

6

これらの方法によるとき、層状組織の焼結体を得ることは困難であり、また細線鋼肉の製品を得ることも困難である。更に、この場合に空隙率を十分に下げするためには、高温で焼結を行う必要がある。しかし、チタン-モリブデン系等の本発明合金は酸化されやすく、焼結温度が高くなるほど酸化傾向が顕著となる。この点、ホットプレス、HIP等による焼結の場合には、焼結時の雰囲気調整することが必要となり、作業が困難なものとなる。

そこで、本発明においてはこの空隙率を下げ、且つ組織を層状とすることにより、これらの性質を改善した。第1図は空隙率が強度にどのような影響を与えるかを表したものである。なお、ここで強度は、引張り強さとして表している。同図の合金は、モリブデンを30%含有するチタン-モリブデン二元合金である。

同図から明らかなように、空隙率3%を境として、強度の変化が顕著である。これは空隙率の低下に伴い、合金の組織が層状で且つ緻密なもの

なり、金属的性質が発揮されることによる。たとえば、空隙率が0.3%のチタン-モリブデン系合金は、第2図に示す緻密な層状組織をもつ。

この空隙率の低下及び組織の層状化は、強度の改善に留まらず、耐食性、耐磨耗性、靱性等の性質の改善も図られる。たとえば、応力腐食割れの改善についてみると、空隙率の低下に伴い、空隙を起点とした応力集中が少なくなることによって起因するものと考えられる。

また、本発明においては、このような空隙率の低下を、チタン-モリブデン粉末成形体を予備焼結した後、これをスウェーjingしで線引きするか、或いは焼結後に圧延することにより達成している。ここでいう予備焼結とは、理論密度に近い状態まで粉末成形体を焼結するのではなく、焼結を途中の段階で中止することをいう。具体的には、焼結体が理論密度の70~90%程度に焼結される段階で焼結を中止することが次の理由から好ましい。すなわち、70%未満の焼結であるとき、焼結体が脆く加工できない。他方、90%を超える焼

7

結であるとき、焼結温度が上がるために酸化が激しくなり、また後続する加工による効果が発揮されない。

なお、この予備焼結は、成形と焼結とを別々の工程で行う方法、或いは同じ工程で行うホットプレスのいずれであっても良い。

この予備焼結された状態の焼結体に対してスウェーjing、線引き、圧延等の加工を施す。これにより、加工の効果がより顕著に表れる。たとえば、完全焼結したものではその組織が焼き締り、これを所定形状に加工することは容易でない。また、予備焼結であることから、焼結温度が比較的低くてすむ。このため、焼結時における酸化、炭化等が防がれる。この点からしても、スウェーjing、線引き、圧延等により線材又は板材に加工する際の加工性が改善される。

なお、スウェーjingは、900℃以下の温度で各スタンド毎に5~20%の加工率で行うことが好適である。また、線引きは、500℃以下の温度で各スタンド毎に8~25%の加工率で行うことが好

8

適である。また、圧延は、スウェーjingと同様に各スタンド毎に5~20%の加工率で行うことが好適である。このときの圧延は冷間又は熱間のいずれであっても良い。

空隙率を更に低下させる手段として、スウェーjing、圧延等の後に、真空又は不活性雰囲気中における1000~1300℃の再焼結の工程を必要に応じて導入することが、より効果的である。

なお、各加工工程の間に、材料の表面にある硬質層を必要に応じて切削等により除去したり、アニールにより加工歪みを除去することによって、スウェーjing、線引き、圧延等の作業性が改善され、且つ加工時において材料が破断することもなくなる。

第2図は、焼結体をスウェーjingし線引きした後の組織を200倍の倍率で示したものである。同図は、線材に加工しているものであるから、その層状組織は繊維状となっている。しかし、圧延された板材の場合には、偏平な結晶粒子が層状に重なった組織を呈する。これらの組織を捉えて

本明細 において層状組織という。いずれの場合においても、この層状組織は、偏平又は針状で長い結晶粒が重なったものであり、その層間距離が短くなっている。このため、本発明により得られた焼結体は、粒状組織の焼結体に比較して強度、韌性が飛躍的に向上する。

これを、第5図の組織と比較すると、組織の微細化、層状化が行われており、第5図にみられるような大きな空隙も存在しない。また、この加工によって、合金の基体が加工硬化されたものとなる。その結果、引張り強度、耐摩耗性、韌性等が更に改善される。

以上は、チタン-モリブデン系合金について説明したものであるが、タンタル、ニオブ、バナジウム等を含む合金に関しても同様である。これらについては、以下に説明する実施例で具体的に説明する。

このようにして得られたチタン系合金は、種々の組物、薄肉材、複雑形状をもつ部材等に加工して、溶射用ワイヤ、耐食性メッシュ、パネ、肉盛

り材、ボルト、ナット、眼鏡フレーム、自転車用スポーク、生体用インプラント材料、熱交換器部品、パイプ等として幅広い分野で使用することができる。たとえば、溶射用ワイヤとして使用するとき、第2成分であるモリブデン、タンタル、ニオブ、バナジウム等が優れた耐高温酸化性を発揮し、チタンの酸化、窒化を防止するので、高い歩留りで溶射層を形成することができる。また、得られた溶射層も、酸化物、窒化物が少なく、前記のチタン-（モリブデン、タンタル、ニオブ、バナジウム）合金の優れた特性を発揮するものとなる。

〔実施例〕

次いで、実施例により本発明の特徴を具体的に説明する。

チタン-モリブデン合金

粒度 350メッシュ以下のチタン粉末に対して、粒度 4 μ m のモリブデン粉末30重量%を混合し、加圧力1000 kg/cm²で成形して径22mm、長さ 600mm の成形体を得た。次いで、この成形体を所定温度

1 1

で焼結した後、10%の加工率でスウェーjingして、減径率12%で線引きした。得られた線材の性質を、焼結温度及び焼結後の空隙率と共に第1表に示す。

第 1 表

焼結温度 (°C)	1200	1300	1400	1500
焼結後の空隙率	25%	15%	13%	11%
加工後の空隙率	0.3%	0.2%	0.1%	0.2%
耐食性 (HCl) ・ (H ₂ SO ₄)	0.01 0.02	0.02 0.01	0.01 0.02	0.01 0.02
硬度	300	290	330	320
引張り強さ	180	175	180	170

なお、耐食性は、浴温50°Cにおける10%塩酸水溶液及び10%硫酸水溶液中における腐食量 (mm/年)で表している。また、硬度及び引張り強さは、それぞれビッカース硬度及びkg/mm²の単位で表している。

チタン-タンタル合金

粒度 350メッシュ以下のチタン粉末に対して、粒度 4 μ m のタンタル粉末20重量%を混合し、加

1 2

圧力1000 kg/cm²で成形して径22mm、長さ 600mm の成形体を得た。次いで、この成形体を所定温度で焼結した後、10%の加工率でスウェーjingし、減径率12%で線引きした。得られた線材の性質を、焼結温度及び焼結後の空隙率と共に第2表に示す。なお、耐食性、硬度及び引張り強さに関する評価は、第1表の場合と同様である。

第 2 表

焼結温度 (°C)	1200	1300	1400	1500
焼結後の空隙率	23%	19%	14%	12%
加工後の空隙率	0.6%	0.5%	0.3%	0.4%
耐食性 (HCl) ・ (H ₂ SO ₄)	0.01 0.02	0.01 0.01	0.01 0.01	0.01 0.02
硬度	315	320	325	325
引張り強さ	170	170	165	160

チタン-ニオブ合金

粒度 350メッシュ以下のチタン粉末に対して、粒度 4 μ m のニオブ粉末30重量%を混合し、加圧力1000 kg/cm²で成形して径22mm、長さ 600mm の成形体を得た。次いで、この成形体を所定温度で焼

結した後、10%の加工率でスウェーjingし、減径率12%で繰引きした。得られた線材の性質を、焼結温度及び焼結後の空隙率と共に第3表に示す。なお、耐食性、硬度及び引張り強さに関する評価は、第1表の場合と同様である。

第 3 表

焼結温度 (℃)	1200	1300	1400	1500
焼結後の空隙率	18%	17%	15%	12%
加工後の空隙率	0.3%	0.2%	0.2%	0.3%
耐食性(HCl) ・(H ₂ SO ₄)	0.07 0.09	0.07 0.10	0.09 0.08	0.08 0.07
硬度	320	305	315	310
引張り強さ	150	165	170	155

チタン-バナジウム合金

粒度 350メッシュ以下のチタン粉末に対して、粒度 4 μm のバナジウム粉末20重量%を混合し、加圧力1000 kg/cm²で成形して径22φ、長さ 600mm の成形体を得た。次いで、この成形体を所定温度で焼結した後、10%の加工率でスウェーjingし、減径率12%で繰引きした。得られた線材の性質を、焼結温度及び焼結後の空隙率と共に第4表に示す。なお、耐食性、硬度及び引張り強さに関する評価は、第1表の場合と同様である。

第 4 表

焼結温度 (℃)	1200	1300	1400	1500
焼結後の空隙率	21%	18%	15%	11%
加工後の空隙率	0.5%	0.3%	0.2%	0.2%
耐食性(HCl) ・(H ₂ SO ₄)	0.03 0.06	0.02 0.07	0.03 0.07	0.03 0.08
硬度	315	320	330	324
引張り強さ	155	160	175	160

(発明の効果)

以上に説明したように、本発明においては、モリブデン、タンタル、ニオブ、バナジウム等をチタンに合金化させてβ単相の材料とし、且つ焼結後の加工によって空隙率を低下させ、且つ層状組織としている。これによって、耐食性、引張り強さ、耐摩耗性、靱性、加工性等の諸性質に優れたチタン系合金が得られる。このようにして得られたチタン系合金は、種々の細物、薄肉材、複雑形状をもつ部材等に加工することができる。たとえば

1 5

ば、前記の種々の面で優れた特性を活かし、溶射用材料、耐食性メッシュ、バネ、肉盛り材、ボルト、ナット、眼鏡フレーム、自転車用スポーク、生体用インプラント材料、熱交換器部品、パイプ等の種々の用途で使用される。

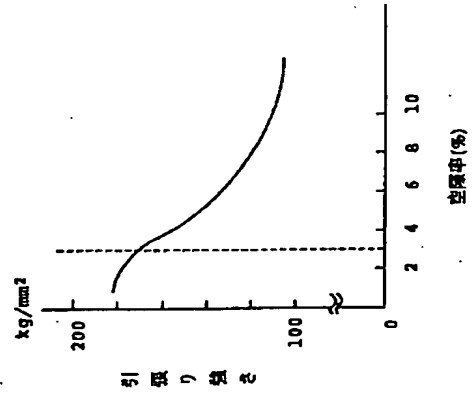
4. 図面の簡単な説明

第1図はチタン-モリブデン系合金における空隙率と引張り強さとの関係を示し、第2図は本発明実施例で得られたチタン-モリブデン系合金の金属組織を示す写真であり、第3図はチタン-モリブデン系の状態図であり、第4図はモリブデンの添加効果を示す図表である。また、第5図は、従来のチタン-モリブデン系合金の金属組織を示す写真である。

1 6

許出願人 日本タングステン 株式会社
代理人 大 塚 文 昭

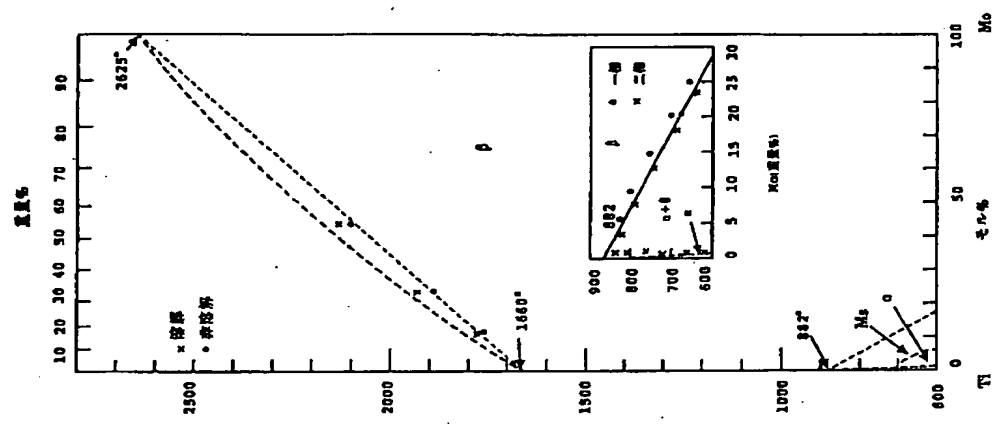
第 1 図



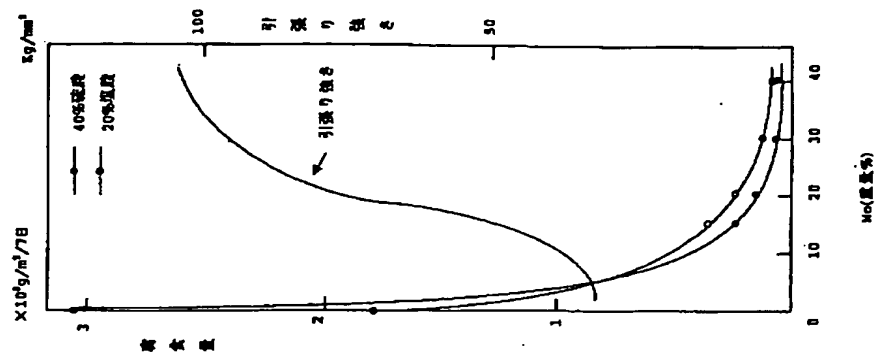
第 2 図



第 3 図



第 4 図



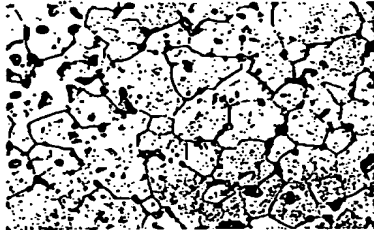
手続補正書

昭和61年7月J/日

特許庁長官 黒田 明雄 殿



第5図



1. 事件の表示

昭和61年 特 許 願 第129920号

2. 発明の名称

高強度チタン系合金及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 ニッポ
日本タングステン 株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3-3-1
新東京ビル 電話03(211)8741

氏 名 (6701) 弁理士 大塚 文昭



5. 補正の対象

図面

6. 補正の内容

図面中、第3図を別紙の通り補正する。



第3図

